

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82997

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 31/04			H01L 31/04	A
21/20			21/20	

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全11頁)

(21) 出願番号	特願平7-231776	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月8日	(71) 出願人	000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
		(72) 発明者	三宮 仁 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(72) 発明者	富田 孝司 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 山本 秀策

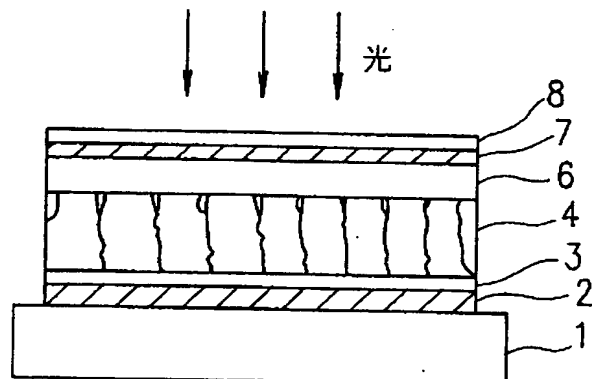
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属基板やガラス基板等の安価な基板上に、大きな結晶粒を有する良質な結晶性シリコン膜を形成して、太陽電池の光電変換効率を向上させる。

【解決手段】 基板1上に、第1導電型非晶質シリコン膜を形成し、その表面にニッケルシリサイドを形成して加熱処理することにより、第1導電型の結晶性シリコン膜4を形成する。結晶性シリコン膜4表面に残ったニッケルシリサイドを除去して、その表面に第2導電型の結晶性シリコン膜6を形成する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 基板と、

該基板の上に設けられた、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第 1 導電型の結晶性シリコン膜と、  
該第 1 導電型の結晶性シリコン膜の該基板側またはその反対側に設けられた第 2 導電型の結晶性シリコン膜とを具備する太陽電池。

【請求項 2】 不透明導電性基板または導電層が表面に形成された不透明非導電性基板と、

該当する基板の上に設けられ、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第 1 導電型の結晶性シリコン膜と、

該第 1 導電型の結晶性シリコン膜の該基板とは反対側に設けられた第 2 導電型の結晶性シリコン膜と、  
該第 2 導電型の結晶性シリコン膜の該第 1 導電型の結晶性シリコン膜とは反対側に設けられた金属集電極とを具備する太陽電池。

【請求項 3】 前記基板と前記第 1 導電型の結晶性シリコン膜との間に、該基板側に第 1 の透明導電膜が、該第 1 導電型の結晶性シリコン膜側にこれよりも第 1 導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜が形成され、かつ、前記第 2 導電型の結晶性シリコン膜と前記金属集電極との間に第 2 の透明導電膜が形成されている請求項 2 に記載の太陽電池。

## 【請求項 4】 透光性絶縁基板と、

該絶縁基板の主表面上に設けられた第 1 の透明導電膜と、

該第 1 の透明導電膜の該基板とは反対側に設けられ、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第 1 導電型の結晶性シリコン膜と、

該第 1 導電型の結晶性シリコン膜の該第 1 の透明導電膜とは反対側に設けられた第 2 導電型の結晶性シリコン膜と、

該第 2 導電型の結晶性シリコン膜の該第 1 導電型の結晶性シリコン膜とは反対側に設けられた第 2 の金属集電極とを具備する太陽電池。

【請求項 5】 前記基板と前記第 1 の透明導電膜との間に第 1 の金属集電極が形成され、前記第 1 の透明導電膜と前記第 1 導電型の結晶性シリコン膜との間に該第 1 導電型の結晶性シリコン膜よりも第 1 導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜が形成され、前記第 2 導電型の結晶性シリコン膜と第 2 の金属集電極との間に第 2 の透明導電膜が形成され、該基板の主表面と反対側の表面に光反射層が形成されている請求項 4 に記載の太陽電池。

## 【請求項 6】 透光性絶縁基板と、

該絶縁基板の上に設けられた第 1 の透明導電膜と、

該第 1 の透明導電膜の該基板とは反対側に設けられた第 2 導電型の結晶性シリコン膜と、

該第 2 導電型の結晶性シリコン膜の該第 1 の透明導電膜

とは反対側に設けられ、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第 1 導電型の結晶性シリコン膜と、  
該第 1 導電型の結晶性シリコン膜の該第 2 導電型の結晶性シリコン膜とは反対側に設けられた金属電極とを具備する太陽電池。

【請求項 7】 前記基板と前記第 1 の透明導電膜との間に金属集電極が形成され、前記第 1 導電型の結晶性シリコン膜と前記金属電極との間に、該第 1 導電型の結晶性シリコン膜よりも第 1 導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜と第 2 の透明導電膜とが該第 1 導電型の結晶性シリコン膜側からこの順に形成されている請求項 6 に記載の太陽電池。

【請求項 8】 前記第 1 導電型の結晶性シリコン膜に含まれるニッケルの濃度が  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以上  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下であり、該第 1 導電型の結晶性シリコン膜に含まれる水素またはハロゲン元素の濃度が  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下である請求項 1、2、4 または 6 に記載の太陽電池。

【請求項 9】 前記基板は、550℃以上の耐熱性を有する金属からなる請求項 2 に記載の太陽電池。

【請求項 10】 前記基板は、歪み点が 550℃～670℃のガラスからなる請求項 4 または 6 に記載の太陽電池。

【請求項 11】 前記第 1 の透明導電膜の表面が凹凸状に形成されている請求項 6 に記載の太陽電池。

【請求項 12】 基板上に、第 1 導電型の非晶質シリコン膜を形成する工程と、

該非晶質シリコン膜の該基板とは反対側表面にニッケルシリサイドを形成する工程と、

熱処理により、該非晶質シリコン膜を第 1 導電型の結晶性シリコン膜とする工程と、

該結晶性シリコン膜の表面に残ったニッケルシリサイドを除去する工程と、

該結晶性シリコン膜の表面に第 2 導電型の結晶性シリコン膜を形成する工程とを含む太陽電池の製造方法。

【請求項 13】 基板上に、第 2 導電型の結晶性シリコン膜を形成する工程と、

該第 2 導電型の結晶性シリコン膜の該基板とは反対側表面に第 1 導電型の非晶質シリコン膜を形成する工程と、

該非晶質シリコン膜の該基板とは反対側表面にニッケルシリサイドを形成する工程と、

熱処理により、該非晶質シリコン膜を第 1 導電型の結晶性シリコン膜とする工程と、

該結晶性シリコン膜の表面に残ったニッケルシリサイドを除去する工程とを含む太陽電池の製造方法。

【請求項 14】 前記ニッケルシリサイドを形成する工程は、非晶質シリコン膜の表面にニッケルの錯体を塗布して熱処理することにより行う請求項 12 または 13 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 15】 前記ニッケルシリサイドを形成する工

程は、非晶質シリコン膜の表面に、蒸着法またはスパッタ法によりニッケルの島状膜を形成して熱処理することにより行う請求項 1 2 または 1 3 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 1 6】 前記非晶質シリコン膜の表面に、ニッケルを分散した状態で存在させる請求項 1 4 または 1 5 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 1 7】 前記第 1 導電型の結晶性シリコン膜に含まれるニッケルの濃度を  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以上  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下とし、該第 1 導電型の結晶性シリコン膜 10 に含まれる水素またはハロゲン元素の濃度を  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以下とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 1 8】 前記第 2 導電型の結晶性シリコン膜を CVD 法または熱拡散により形成する請求項 1 2 または 1 3 に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項 1 9】 前記第 1 導電型の非晶質シリコン膜を形成する工程は、第 1 導電型の不純物を高濃度に含む第 1 の非晶質シリコン膜を形成する工程と、該第 1 の非晶質シリコン膜よりも第 1 導電型の不純物を低濃度に含む 20 非晶質シリコン膜を形成する工程とを含む請求項 1 2 または 1 3 に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽電池およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、結晶性シリコン膜からなる光電変換層を形成した太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、結晶性シリコン膜を光電変換層として用いた太陽電池が注目されている。この結晶性シリコンとしては、様々な形成方法が提案されている。例えば特開平 1-80020 号には、レーザーアニールにより非晶質シリコン膜を結晶化させる方法が開示されており、特開平 3-108381 号には液相成長法を用いる方法が開示されており、特開平 2-28315 号には固相成長法を用いる方法が開示されている。

【0003】 しかし、いずれの方法においても、結晶性シリコン基板以外の異種材料基板上に高品質な結晶性シリコン膜を成長させて高効率の太陽電池を形成するまで 40 には至っていない。また、いずれの方法においても結晶性シリコン膜の形成温度が高く、基板材料にはシリコンの結晶化温度に耐えることが要求されるので、使用できる基板材料が限定されて高価なものが必要であった。このため、材料コストが割高になり、製造コストが高価になる等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来、結晶性シリコン基板以外の異種基板上に高品質の結晶性シリコン膜を形成することは非常に困難であり、また、使用できる基板 50

材料が限定されていた。例えば、固相成長法を用いる方法は、基板上に非晶質シリコン膜を形成して、これを熱処理することで結晶化させる方法である。この方法では、一般に熱処理温度が高いほど処理時間を短縮することが可能であり、500℃以下の温度では殆ど結晶性シリコン化が起こらない。例えば、CVD（気相成長）法で成膜された非晶質シリコン膜を加熱処理して結晶化させる場合、熱処理温度を600℃とすると10時間程度の熱処理が必要であった。

【0005】 このように、太陽電池の基板材料には高い耐熱性が要求されるため、従来、石英ガラス、カーボン、セラミック等が用いられてきた。しかし、これらの基板材料は一般に高価であり、太陽電池の材料コストを削減するためには適切でなく、より一般に使用される低価格の基板材料を用いるのが好ましい。ところが、一般的に用いられるコーニング社製 #7059 ガラス基板は歪み点が593℃であり、従来の結晶化技術では基板が歪んで大きな変形を起こすため使用できなかった。

【0006】 また、本質的にシリコンと異種物質である基板材料を用いることから、その上には単結晶シリコンが形成できず、また、大きな結晶粒を有する良質な結晶性シリコンが得られ難いため、太陽電池の効率向上を制限する要因となっていた。

【0007】 本発明は従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、金属基板やガラス基板等の安価な基板上に、大きな結晶粒を有する良質な結晶性シリコン膜を形成して、光電変換効率の向上を図ることができる太陽電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の太陽電池は、基板と、該基板の上に設けられた、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第 1 導電型の結晶性シリコン膜と、該第 1 導電型の結晶性シリコン膜の該基板側またはその反対側に設けられた第 2 導電型の結晶性シリコン膜とを具備し、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】 本発明の太陽電池は、不透明導電性基板または導電層が表面に形成された不透明非導電性基板と、該当する基板の上に設けられ、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第 1 導電型の結晶性シリコン膜と、該第 1 導電型の結晶性シリコン膜の該基板とは反対側に設けられた第 2 導電型の結晶性シリコン膜と、該第 2 導電型の結晶性シリコン膜の該第 1 導電型の結晶性シリコン膜とは反対側に設けられた金属集電極とを具備し、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】 本発明の太陽電池において、前記基板と前記第 1 導電型の結晶性シリコン膜との間に、該基板側に第 1 の透明導電膜が、該第 1 導電型の結晶性シリコン膜側にこれよりも第 1 導電型の不純物を高濃度に含む結晶性シリコン膜が形成され、かつ、前記第 2 導電型の結晶性シリコン膜と前記金属集電極との間に第 2 の透明導電

膜が形成されている構成とすることができる。

【0011】本発明の太陽電池は、透光性絶縁基板と、該絶縁基板の主表面上に設けられた第1の透明導電膜と、該第1の透明導電膜の該基板とは反対側に設けられ、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第1導電型の結晶性シリコン膜と、該第1導電型の結晶性シリコン膜の該第1の透明導電膜とは反対側に設けられた第2導電型の結晶性シリコン膜と、該第2導電型の結晶性シリコン膜の該第1導電型の結晶性シリコン膜とは反対側に設けられた第2の金属集電極とを具備し、そのことにより上記目的が達成される。

【0012】本発明の太陽電池において、前記基板と前記第1の透明導電膜との間に第1の金属集電極が形成され、前記第1の透明導電膜と前記第1導電型の結晶性シリコン膜との間に該第1導電型の結晶性シリコン膜よりも第1導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜が形成され、前記第2導電型の結晶性シリコン膜と第2の金属集電極との間に第2の透明導電膜が形成され、該基板の主表面と反対側の表面に光反射層が形成されている構成とすることができる。

【0013】本発明の太陽電池は、透光性絶縁基板と、該絶縁基板の上に設けられた第1の透明導電膜と、該第1の透明導電膜の該基板とは反対側に設けられた第2導電型の結晶性シリコン膜と、該第2導電型の結晶性シリコン膜の該第1の透明導電膜とは反対側に設けられ、ニッケルおよび、水素またはハロゲン元素を含む第1導電型の結晶性シリコン膜と、該第1導電型の結晶性シリコン膜の該第2導電型の結晶性シリコン膜とは反対側に設けられた金属電極とを具備し、そのことにより上記目的が達成される。

【0014】本発明の太陽電池において、前記基板と前記第1の透明導電膜との間に金属集電極が形成され、前記第1導電型の結晶性シリコン膜と前記金属電極との間に、該第1導電型の結晶性シリコン膜よりも第1導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜と第2の透明導電膜とが該第1導電型の結晶性シリコン膜側からこの順に形成されている構成とすることができる。

【0015】本発明の太陽電池において、前記第1導電型の結晶性シリコン膜に含まれるニッケルの濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、該第1導電型の結晶性シリコン膜に含まれる水素またはハロゲン元素の濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下である構成とすることができる。

【0016】本発明の太陽電池において、前記基板は $550^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性を有する金属からなる構成、または前記基板は歪み点が $550^\circ\text{C} \sim 670^\circ\text{C}$ のガラスからなる構成とすることができる。

【0017】本発明の太陽電池において、前記第1の透明導電膜の表面が凹凸状に形成されている構成とすることができる。

【0018】本発明の太陽電池の製造方法は、基板上に、第1導電型の非晶質シリコン膜を形成する工程と、該非晶質シリコン膜の該基板とは反対側表面にニッケルシリサイドを形成する工程と、熱処理により、該非晶質シリコン膜を第1導電型の結晶性シリコン膜とする工程と、該結晶性シリコン膜の表面に残ったニッケルシリサイドを除去する工程と、該結晶性シリコン膜の表面に第2導電型の結晶性シリコン膜を形成する工程とを含み、そのことにより上記目的が達成される。

【0019】本発明の太陽電池の製造方法は、基板上に、第2導電型の結晶性シリコン膜を形成する工程と、該第2導電型の結晶性シリコン膜の該基板とは反対側表面に第1導電型の非晶質シリコン膜を形成する工程と、該非晶質シリコン膜の該基板とは反対側表面にニッケルシリサイドを形成する工程と、熱処理により、該非晶質シリコン膜を第1導電型の結晶性シリコン膜とする工程と、該結晶性シリコン膜の表面に残ったニッケルシリサイドを除去する工程とを含み、そのことにより上記目的が達成される。

【0020】本発明の太陽電池の製造方法において、前記ニッケルシリサイドを形成する工程は、非晶質シリコン膜の表面にニッケルの錯体を塗布して熱処理することにより行うようにしてもよい。

【0021】本発明の太陽電池の製造方法において、前記ニッケルシリサイドを形成する工程は、非晶質シリコン膜の表面に、蒸着法またはスパッタ法によりニッケルの島状膜を形成して熱処理することにより行うようにしてもよい。

【0022】本発明の太陽電池の製造方法において、前記非晶質シリコン膜の表面に、ニッケルを分散した状態で存在させるようにしてもよい。

【0023】本発明の太陽電池の製造方法において、前記第1導電型の結晶性シリコン膜に含まれるニッケルの濃度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、該第1導電型の結晶性シリコン膜に含まれる水素またはハロゲン元素の濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするようにしてもよい。

【0024】本発明の太陽電池の製造方法において、前記第2導電型の結晶性シリコン膜をCVD法または熱拡散により形成するようにしてもよい。

【0025】本発明の太陽電池の製造方法において、前記第1導電型の非晶質シリコン膜を形成する工程は、第1導電型の不純物を高濃度を含む第1の非晶質シリコン膜を形成する工程と、該第1の非晶質シリコン膜よりも第1導電型の不純物を低濃度を含む非晶質シリコン膜を形成する工程とを含むようにしてもよい。

【0026】以下に、本発明の作用について説明する。

【0027】本発明にあつては、基板上に形成した非晶質シリコン膜の表面にニッケルシリサイドを形成して熱処理することにより、そのニッケルシリサイドを核とし

て非晶質シリコン膜を結晶化して、結晶性シリコン膜を形成している。

【0028】この方法による場合は、従来の固相成長法による場合とは、形成される結晶粒の大きさが根本的に異なる。従来の固相成長法では、非晶質シリコン膜中で結晶の核がランダムに生成するため、得られる結晶粒の結晶方位もランダムに配向する。そのため、結晶粒の大きさを十分大きくすることができなかった。これに対して、本発明によれば、非晶質シリコン膜表面に形成されたニッケルシリサイドを核として結晶化するので、従来の固相成長法によるランダムな結晶成長とは異なり、結晶方位がある程度揃った粒の大きい結晶性シリコン膜を形成することが可能となる。

【0029】また、本発明にあつては、上述の結晶性の影響により、膜厚方向に結晶粒界が少ない良質な多結晶シリコン膜が得られる。このため、水平方向に対する結晶粒界の影響を少なくすることができ、太陽電池のように、膜厚方向にキャリアが走行するデバイスに適している。

【0030】また、本発明による結晶成長の際には、非晶質シリコン膜中にランダムに発生する結晶核も存在するが、ニッケルシリサイドを核とすることにより、従来法と比較して数十℃低い温度での結晶化が可能であるので、ランダムに発生する核は非常に少なくなり、良好な多結晶シリコン膜が得られる。

#### 【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0032】本発明の太陽電池は、基板上に形成した非晶質シリコン膜の表面にシリサイドを形成して加熱処理することにより、そのシリサイドを核として非晶質シリコン膜を結晶化して結晶性シリコン膜を形成し、これを光電変換層としている。シリコンは種々の金属と反応してシリサイドと称される合金を形成するが、本願出願人の実験によれば、結晶の核とするためにはニッケルシリサイドが最も好ましいという結果が得られている。

【0033】本発明で用いる結晶性シリコン膜は、非晶質シリコン膜表面に形成されたニッケルシリサイドを核として結晶化されるので、従来の固相成長法によるランダムな結晶成長とは異なり、結晶方位がある程度揃ったものとなる。

【0034】この結晶性シリコン膜の成長について、図4を用いて説明する。尚、この図4では、実際の太陽電池の構造ではなく、結晶成長の部分のみを示しており、基板上に形成した非晶質シリコン膜の表面にニッケルシリサイドを形成し、その後熱処理を行った状態を示している。

【0035】まず、基板上に、プラズマCVD法、熱CVD法またはスパッタ法等により第1導電型の非晶質シリコン膜を形成し、その上側表面にニッケルシリサイド

を形成する。上記非晶質シリコン膜は、厚み $10\mu\text{m}$ 程度に形成する。その形成方法は限定されないが、厚膜であるので、高速の形成方法を用いるのが望ましい。

【0036】また、ニッケルシリサイド形成用のニッケルは、ニッケル錯体の塗布や蒸着法またはスパッタ法により、非晶質シリコン膜表面に様な分布になるように形成する。尚、そのニッケルは、非晶質シリコン膜の表面全体を被覆しないように分散して形成することが望ましい。ニッケルが表面全体を被覆していると、熱処理を行ってニッケルシリサイドを形成した時に、全面が結晶成長の核になって隣合う領域の結晶成長が互いに干渉しあうため、かえって結晶成長が阻害されて小さな結晶粒しか得られない。

【0037】図4に示すように、非晶質シリコン膜表面にニッケルが分散した状態で熱処理を行うと、表面にニッケルシリサイドが形成される。さらに $550^{\circ}\text{C}$ 程度の加熱処理を行うことにより、ニッケルシリサイドを核として、シリコンの結晶が成長を始める。結晶性シリコンは、次第に横方向（基板の表面に沿った方向）に広がりながら膜厚方向に成長する。その成長の途中で、ニッケルシリサイドを核として成長してきた隣合う結晶性シリコンと接触して、その境界面が結晶粒界となる。上述のように、ニッケルを分散させてニッケルシリサイドの面密度を適性化することにより、結晶粒の大きさを十分大きくすることが可能である。

【0038】第1導電型結晶性シリコン膜の表面に残ったニッケルシリサイドは、エッチングにより除去する。

【0039】このようにして得られる結晶性シリコン膜は、ランダムに結晶成長の核が発生する従来の固相成長法に比べて結晶粒が大きく、膜厚方向に結晶粒界が少ない良質な多結晶シリコン膜が得られる。太陽電池のように、膜厚方向にキャリアが走行するデバイスの場合には、水平方向に対する結晶粒界の影響が少ないので、このような多結晶シリコン膜を用いるのに適している。

【0040】この第1導電型の結晶性シリコン膜には、ニッケル、水素またはハロゲン元素が含まれる。ニッケルは、ニッケルシリサイドから拡散して混入したものである。その濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満では結晶化が促進されず、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超えると欠陥準位が形成されて良質な結晶が得られない。一方、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であれば、電気特性および光学的特性にも悪影響を及ぼさない。水素またはハロゲン元素は、非晶質シリコン膜形成の際に添加されているものである。その濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下とすると、シリコンの未結合手を補償することができ、また、結晶化の閾値エネルギーを下げ歪みを緩和できるので望ましい。

【0041】上述のようにして得られる第1導電型の結晶性シリコン膜の表面には、第2導電型の結晶性シリコン膜を形成する。また、この第2導電型の結晶性シリコ

ン膜を先に形成し、その表面に上述のようにして第1導電型の結晶性シリコン膜を形成してもよい。

【0042】この第2導電型の結晶性シリコン膜は、CVD法または不純物の熱拡散により、厚み50nm程度に形成することができる。また、CVD法により微結晶を形成すると、第1導電型の結晶性シリコン膜と良好な接合を形成することができるので望ましい。

【0043】本発明によれば、非晶質シリコン膜表面に形成されたニッケルシリサイドを核として結晶性シリコン膜を550℃程度の比較的低温で形成できるので、基板として550℃以上の耐熱性を有するステンレス等の金属基板や、歪み点が550℃～670℃のガラス基板等を用いることができる。ステンレス等の金属基板やガラス基板等の表面には、電極として透明導電膜が形成されるが、その表面形状を凹凸にすると、光の光路長を伸ばして光を有効利用できるので望ましい。

【0044】不透明な基板を用いる場合、金属等の導電性基板であれば、基板上に直接第1導電型の非晶質シリコン膜を形成してもよいが、基板に導電性がない場合には、予め、導電性のある層を形成する。その上には、550℃程度の温度で拡散しない、反射率の高い金属層を反射層として形成するのが望ましい。その上に、上述のようにしてニッケルと、水素またはハロゲン元素を含む第1導電型の結晶性シリコン膜を形成し、熱拡散または気相成長法により第2導電型の結晶性シリコン膜を形成する。その上には、表面電極として櫛形の金属集電極を形成する。

【0045】上記基板または導電層と第1導電型の結晶性シリコン膜との間には、裏面（入射側とは反対側の面）での光の反射を有効に利用するために、第1の透明導電膜を形成する。この第1の透明導電膜は、上記反射層が形成されている場合にはその上に形成する。その上には、第1導電型の結晶性シリコン膜よりも第1導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜（例えば微結晶シリコン膜）をBSF（バック・サーフェス・フィールド）層として形成するのが望ましい。また、上記第2導電型の結晶性シリコン膜と金属集電極との間には、第2の透明導電膜を形成するのが望ましい。第2の透明導電膜は、その膜厚を10nm～200nmとすることで反射防止膜としても作用する。

【0046】光がガラス基板等の透光性絶縁基板の太陽電池形成側から構造とした場合には、基板上に第1の透明導電膜を形成する。その上に、上述のようにしてニッケル、および水素またはハロゲン元素を含む第1導電型の結晶性シリコン膜を形成し、熱拡散または気相成長法により第2導電型の結晶性シリコン膜を形成する。その上に、表面電極として、櫛形の金属集電極を形成する。

【0047】上記基板と第1の透明導電膜との間には、金属集電極が形成される。また、上記第1の透明導電膜と第1導電型の結晶性シリコン膜との間には、第1導電

型の結晶性シリコン膜よりも第1導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜（例えば微結晶シリコン膜）をBSF層として形成するのが望ましい。さらに、上記第2導電型の結晶性シリコン膜と櫛形の集電極との間には、第2の透明導電膜を形成するのが望ましい。上記基板の反対側面には、アルミニウムまたは銀等の金属反射膜を光反射層として形成するのが望ましい。

【0048】光がガラス基板等の透光性絶縁基板を通して入射する構造とした場合には、基板上に第1の透明導電膜を形成する。その上に、第2導電型の結晶性シリコン膜を形成し、上述のようにしてニッケル、および水素またはハロゲン元素を含む第1導電型の結晶性シリコン膜を形成する。その上に、表面電極として、アルミニウムまたは銀等の金属電極を形成する。

【0049】上記基板と第1の透明導電膜との間には、第1の金属集電極が形成される。また、上記第1導電型の結晶性シリコン膜と金属電極との間には、第1導電型の結晶性シリコン膜よりも第1導電型の不純物を高濃度を含む結晶性シリコン膜（例えば微結晶シリコン膜）をBSF層として形成するのが望ましい。その上には、第2の透明導電膜を形成するのが望ましい。

【0050】上記BSF層は、プラズマCVD法等により厚み50～200nm程度、望ましくは100nm程度に形成することができる。BSF層における第1導電型の不純物の濃度は、上記第1導電型の結晶性シリコン膜よりも高いものとする。

【0051】また、上記非晶質シリコン膜を形成する際に、第1導電型の不純物を高濃度を含む第1の非晶質シリコン膜と、第1の非晶質シリコン膜よりも第1導電型の不純物を低濃度を含む非晶質シリコン膜とを形成し、この表面にニッケルシリサイドを形成して熱処理することにより、上記第1導電型の結晶性シリコン膜と同時にBSF層を形成することもできる。

【0052】以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0053】

【実施例1】本実施例では、不透明基板として導電性のある金属基板を用いて太陽電池を作製した。

【0054】図1は、実施例1の太陽電池の構造を示す断面図であり、図5は、実施例1の太陽電池の製造工程を示す断面図である。

【0055】この太陽電池は、ステンレス等の金属基板1の上に、透明導電膜2が形成されている。この透明導電膜2は省略することもできるが、裏面での光の反射を有効に利用するためには、形成されている方が望ましい。また、この透明導電膜2の代わりに、屈折率が1.5～3.0の間、望ましくは2.0前後の絶縁膜、例えば窒化シリコン膜などを形成してもよいが、その場合には、下地基板とコンタクトを取るためのパターニング加工が必要である。

【0056】透明導電膜2の上には、第1導電型のBSF層3が形成されている。BSF層3は省略することもできるが、光電変換効率を向上するためには有効であり、形成されている方が望ましい。

【0057】BSF層3の上には、ニッケルと、水素またはハロゲン元素とを含む第1導電型の結晶性シリコン膜4が形成され、その上に第2導電型の微結晶シリコン膜6が形成されている。

【0058】第2導電型の微結晶シリコン膜6の上には透明導電膜7が形成され、その上に櫛形集電極8が形成されている。この透明導電膜7は省略することもできるが、その場合には、屈折率が1.0~3.0の間、望ましくは2.0前後の膜を反射防止膜として形成するのが望ましい。

【0059】この太陽電池は、以下のようにして作製される。

【0060】まず、図5(a)に示すように、ステンレス等からなる金属基板1上に、図5(b)に示すように、蒸着法またはスパッタ法により透明導電膜2を形成する。次に、図5(c)に示すように、プラズマCVD法により第1導電型の微結晶シリコン膜3を厚み50~200nm程度、望ましくは100nmの厚みに形成する。この微結晶シリコン膜3は、BSF層として機能するものであり、その不純物濃度は、後述する非晶質シリコン膜の不純物濃度よりも高くしておく必要がある。

【0061】続いて、図5(d)に示すように、非晶質シリコン膜4aを形成する。この非晶質シリコン膜4aの形成方法は、特に限定されないが、10μm程度の厚みに形成する必要があるため、高速で形成できる方法が望ましい。非晶質シリコン膜4aは、第1導電型の不純物が添加されている第1導電型のものが望ましいが、不純物が添加されていない実質的に真性な非晶質シリコン膜を用いてもよい。

【0062】その後、過水アンモニアに基板を浸して70℃の温度で5分間保つことにより、非晶質シリコン膜4aの表面に酸化膜(図示せず)を形成する。この酸化膜は、後のニッケル酢酸塩溶液の塗布工程において、溶液に対する濡れ性を改善させるために形成される。

【0063】次に、ニッケル錯体としてニッケル酢酸溶液を用い、図5(e)に示すように、スピンコート法により非晶質シリコン膜4aの表面に塗布する。塗布されたニッケル5aによりニッケルシリサイドを形成し、非晶質シリコン膜4aが結晶化する際の結晶核として機能する。この工程において、ニッケル錯体を塗布する代わりに、真空蒸着法やスパッタ法によりニッケル5aを50nm程度の厚みに堆積させて、島状膜を形成してもよい。この場合、良質な結晶性シリコン膜を得るためには、非晶質シリコン膜4a中のニッケル濃度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが望ましい。

【0064】続いて、窒素雰囲気中、450℃の温度で1時間保持することにより、非晶質シリコン膜4a中に含まれる水素の一部を離脱させて所定の水素濃度にする。例えば、水素濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下とすることにより、非晶質シリコン膜4a中に不對結合手が意図的に形成され、後の結晶化に際して閾値エネルギーを下げるができる。

【0065】その後、図5(f)に示すように、窒素雰囲気中、550℃で4時間~8時間の加熱処理を施すことにより、非晶質シリコン膜4aを結晶化させる。この結晶化の温度を550℃程度の低温にできるのは、ニッケルシリサイド5が結晶核として機能するためである。これにより、第1導電型の結晶性シリコン膜4が形成される。

【0066】このようにして結晶を成長させた後、図5(g)および図5(h)に示すように、表面に残っているニッケル5aおよびニッケルシリサイド5をフッ硝酸(フッ化水素と硝酸との混合液)を用いてエッチングにより除去する。

【0067】次に、図5(i)に示すように、プラズマCVD法により第2導電型の微結晶シリコン膜6を厚み50nmに形成する。

【0068】その後、図5(j)に示すように、透明導電膜7を形成し、さらにその上に、図5(k)に示すように櫛形集電極8を形成して、太陽電池が完成する。

【0069】このようにして得られた太陽電池は、結晶粒が大きく、膜厚方向に結晶粒界が少ない良質な結晶性シリコン膜を光電変換層としているので、変換効率を高くすることができた。また、第1導電型の結晶性シリコン膜の形成を550℃で行うことができるので、安価な金属基板を用いても基板歪み等が生じなかった。

【0070】

【実施例2】本実施例では、透光性絶縁基板としてガラス基板を用いて光を太陽電池側から入射する構造の太陽電池を作製した。

【0071】図2は、実施例2の太陽電池の構造を示す断面図である。

【0072】この太陽電池は、ガラス基板9の上に、金属集電極10が形成され、その上に透明導電膜2が形成されている。

【0073】透明導電膜2の上には、第1導電型のBSF層3が形成され、その上にニッケルと、水素またはハロゲン元素とを含む第1導電型の結晶性シリコン膜4が形成され、さらにその上に第2導電型の微結晶シリコン膜6が形成されている。

【0074】第2導電型の微結晶シリコン膜6の上には透明導電膜7が形成され、その上に櫛形集電極8が形成されている。この透明導電膜7は省略することもできるが、その場合には、屈折率が1.0~3.0の間、望ましくは2.0前後の膜を反射防止膜として形成するのが

望ましい。

【0075】ガラス基板9の太陽電池形成側と反対側面には、金属膜11が形成されている。この金属膜11により、太陽電池に入射して吸収されなかった光を反射し、再度太陽電池に入射させて光の吸収率を高めることができる。

【0076】この太陽電池は、以下のようにして作製される。

【0077】まず、ガラス基板9上に、金属集電極10を形成する。ガラス基板9としては、歪み点が550℃～670℃のものを用いることができ、本実施例では、コーニング社製#7059ガラス（歪み点593℃）を用いた。それ以外に、コーニング社製#1773ガラス（歪み点640℃）や旭ガラス社製ANガラス（歪み点616～665℃）等を用いてもよい。また、金属集電極10に用いる金属としては、550℃程度ではシリコン中に拡散しにくい比較的融点の高い金属を用いることが望ましい。

【0078】次に、透明導電膜2を形成する。この透明導電膜2としては、酸化インジウム・スズ合金（ITO）、酸化亜鉛（ZnO）または酸化錫（SnO<sub>2</sub>）等を用いて、膜厚約0.1μm～1μm程度形成するのが望ましい。

【0079】続いて、プラズマCVD法により第1導電型の微結晶シリコン膜3を厚み50～200nm程度、望ましくは100nmの厚みに形成する。この微結晶シリコン膜3は、BSF層として機能するものであり、その不純物濃度は、後述する非晶質シリコン膜の不純物濃度よりも高くしておく必要がある。

【0080】その上に、非晶質シリコン膜を形成する。この非晶質シリコン膜の形成方法は、特に限定されないが、10μm程度の厚みに形成する必要があるので、高速で形成できる方法が望ましい。非晶質シリコン膜は、第1導電型の不純物が添加されている第1導電型のものが望ましいが、不純物が添加されていない実質的に真性な非晶質シリコン膜を用いてもよい。

【0081】その後、過水アンモニアに基板を浸して70℃の温度で5分間保つことにより、非晶質シリコン膜の表面に酸化膜を形成する。この酸化膜は、後のニッケル酢酸塩溶液の塗布工程において、溶液に対する濡れ性を改善させるために形成される。

【0082】次に、ニッケル錯体としてニッケル酢酸溶液を用い、スピンコート法により非晶質シリコン膜の表面に塗布する。ニッケル元素はニッケルシリサイドを形成し、非晶質シリコン膜が結晶化する際の結晶核として機能する。この工程において、ニッケル錯体を塗布する代わりに、真空蒸着法やスパッタ法によりニッケルを50nm程度の厚みに堆積させて、島状膜を形成してもよい。

【0083】続いて、窒素雰囲気中、450℃の温度で

1時間保持することにより、非晶質シリコン膜中に含まれる水素の一部を離脱させて所定の水素濃度にする。これにより、非晶質シリコン膜中に不対結合手が意図的に形成され、後の結晶化に際して閾値エネルギーを下げることができる。

【0084】その後、窒素雰囲気中、550℃で4時間～8時間の加熱処理を施すことにより、非晶質シリコン膜を結晶化させる。この結晶化の温度を550℃程度の低温にできるのは、ニッケルシリサイドが結晶核として機能するためである。これにより、第1導電型の結晶性シリコン膜4が形成される。

【0085】このようにして結晶を成長させた後、表面に残っているニッケルおよびニッケルシリサイドをフッ硝酸（フッ化水素と硝酸との混合液）を用いてエッチングにより除去する。

【0086】次に、プラズマCVD法により第2導電型の微結晶シリコン膜6を厚み50nmに形成する。

【0087】その後、透明導電膜7を形成し、さらにその上に、櫛形集電極8を形成する。最後に、ガラス基板9の太陽電池形成側と反対側面に、アルミニウムまたは銀等の金属により金属膜11を形成して、太陽電池が完成する。

【0088】このようにして得られた太陽電池は、結晶粒が大きく、膜厚方向に結晶粒界が少ない良質な結晶性シリコン膜を光電変換層としているので、変換効率を高くすることができた。また、第1導電型の結晶性シリコン膜の形成を550℃で行うことができるので、安価なガラス基板を用いても基板歪み等が生じなかった。

【0089】

【実施例3】本実施例では、透光性絶縁基板としてガラス基板を用いて光を基板側から入射する構造の太陽電池を作製した。

【0090】図3は、実施例3の太陽電池の構造を示す断面図である。

【0091】この太陽電池は、ガラス基板9の上に、金属集電極8が形成され、その上に透明導電膜7が形成されている。

【0092】透明導電膜2の上には、第2導電型の微結晶シリコン膜6が形成され、その上にニッケルと、水素またはハロゲン元素とを含む第1導電型の結晶性シリコン膜4が形成され、さらにその上に第1導電型のBSF層3が形成されている。

【0093】BSF層3の上には透明導電膜2が形成され、その上に金属電極12が形成されている。

【0094】この太陽電池は、以下のようにして作製される。

【0095】まず、ガラス基板9上に、金属集電極8を形成する。ガラス基板9としては、歪み点が550℃以上のものが望ましく、本実施例では、コーニング社製#7059ガラス（歪み点593℃）を用いた。それ以外



に、コーニング社製#1773ガラス(歪み点640℃)や旭ガラス社製ANガラス(歪み点616~665℃)等を用いてもよい。また、金属集電極8に用いる金属としては、550℃程度ではシリコン中に拡散しにくい比較的融点の高い金属を用いることが望ましい。

【0096】次に、透明導電膜7を形成する。この透明導電膜7としては、酸化インジウム・スズ合金(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)または酸化錫(SnO<sub>2</sub>)等を用いて、膜厚約0.1μm~1μm程度形成するのが望ましい。また、この透明導電膜7は基板9とは反対側の表面が凹凸化されていることが望ましい。この凹凸により、太陽電池に入射した光の光路長を伸ばすことができる。

【0097】続いて、プラズマCVD法により第2導電型の微結晶シリコン膜6を厚み50~200nm程度、望ましくは100nmの厚みに形成する。

【0098】その上に、非晶質シリコン膜を形成する。この非晶質シリコン膜の形成方法は、特に限定されないが、10μm程度の厚みに形成する必要があるため、高速で形成できる方法が望ましい。非晶質シリコン膜は、第1導電型の不純物が添加されている第1導電型のものが望ましいが、不純物が添加されていない実質的に真性な非晶質シリコン膜を用いてもよい。

【0099】その後、過水アンモニアに基板を浸して70℃の温度で5分間保つことにより、非晶質シリコン膜の表面に酸化膜を形成する。この酸化膜は、後のニッケル酢酸塩溶液の塗布工程において、溶液に対する濡れ性を改善させるために形成される。

【0100】次に、ニッケル錯体としてニッケル酢酸溶液を用い、スピンコート法により非晶質シリコン膜の表面に塗布する。ニッケル元素はニッケルシリサイドを形成し、非晶質シリコン膜が結晶化する際の結晶核として機能する。この工程において、ニッケル錯体を塗布する代わりに、真空蒸着法やスパッタ法によりニッケルを50nm程度の厚みに堆積させて、島状膜を形成してもよい。

【0101】続いて、窒素雰囲気中、450℃の温度で1時間保持することにより、非晶質シリコン膜中に含まれる水素の一部を離脱させて所定の水素濃度にする。これにより、非晶質シリコン膜中に不対結合手が意図的に形成され、後の結晶化に際して閾値エネルギーを下げることができる。

【0102】その後、窒素雰囲気中、550℃で4時間~8時間の加熱処理を施すことにより、非晶質シリコン膜を結晶化させる。この結晶化の温度を550℃程度の低温にできるのは、ニッケルシリサイドが結晶核として機能するためである。これにより、第1導電型の結晶性シリコン膜4が形成される。

【0103】このようにして結晶を成長させた後、表面に残っているニッケルおよびニッケルシリサイドをフッ

硝酸(フッ化水素と硝酸との混合液)を用いてエッチングにより除去する。

【0104】次に、プラズマCVD法により第1導電型の微結晶シリコン膜3を厚み50nmに形成する。この微結晶シリコン膜3は、BSF層として機能するものであり、その不純物濃度は、後述する非晶質シリコン膜の不純物濃度よりも高くしておく必要がある。

【0105】その後、透明導電膜2を形成し、さらにその上に、アルミニウムまたは銀等の反射率の高い金属により金属電極12を形成して、太陽電池が完成する。

【0106】このようにして得られた太陽電池は、結晶粒が大きく、膜厚方向に結晶粒界が少ない良質な結晶性シリコン膜を光電変換層としているので、変換効率を高くすることができた。また、第1導電型の結晶性シリコン膜の形成を550℃で行うことができるので、安価なガラス基板を用いても基板歪み等が生じなかった。

【0107】以上、本発明の実施例について具体的に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。例えば、上記実施例のようにニッケルシリサイドを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他、ニッケル(Ni)以外にFe、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Auなどのシリサイドを用いてもよい。また、形成温度や膜厚等についても、上記実施例に示した以外のものを用いてもよい。

【0108】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、基板上に形成した非晶質シリコン膜表面にシリサイドを形成し、これを核として熱処理により非晶質シリコン膜を結晶化することにより、従来の固相成長法に比べて、大粒で膜厚方向に結晶粒界が少ない良質な多結晶シリコン膜が得られる。膜厚方向にキャリアが走行する太陽電池においては水平方向に対する結晶粒界の影響が少ないので、このような結晶性シリコン膜を光電変換層として用いることにより、変換効率の高い太陽電池とすることができる。

【0109】結晶の核となるシリサイドとしては、ニッケルシリサイドが最も適しており、非晶質シリコン膜表面にニッケルの錯体を塗布して熱処理を行ったり、非晶質シリコン膜の表面に蒸着法またはスパッタ法によりニッケルの島状膜を形成して熱処理を行うことにより、一様な分布で容易に形成することができる。

【0110】非晶質シリコン膜に、予め不純物を添加して第1導電型結晶性シリコン膜を形成し、表面に残ったニッケルシリサイドをエッチングにより除去し、その表面に第2導電型の結晶性シリコン膜を形成すると、変換効率の高い太陽電池を得ることができる。また、第2導電型の結晶性シリコン膜を先に形成し、その表面に上記第1導電型の結晶性シリコン膜を形成することもできる。

【0111】第2導電型の結晶性シリコン膜としては、

CVD法により微結晶シリコン膜を形成すると、第1導電型の結晶性シリコン膜と良好な接合を形成することができる。

【0112】第1導電型に含まれるニッケル濃度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすると、結晶化を促進して良質な結晶を得ることができ、電気特性および光学的特性にも悪影響を及ぼさない。水素またはハロゲン元素を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下にすると、シリコンの未結合手を補償すると共に歪みを緩和できる。

【0113】本発明の太陽電池は、非晶質シリコン膜表面に形成されたニッケルシリサイドを核として、比較的低温で結晶性シリコン膜を形成できるので、基板として $550^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性を有するステンレス等の金属基板や、歪み点が $550^\circ\text{C} \sim 670^\circ\text{C}$ のガラス基板等、一般に用いられる安価な基板を用いることができる。ステンレス等の金属基板やガラス基板等の表面には、電極として透明導電膜が形成されるが、その表面形状を凹凸にすると、光を有効利用できる。

【0114】金属基板上に、透明導電膜、第1導電型のBSF層、第1導電型の上記結晶性シリコン膜、第2導電型の結晶性シリコン膜、透明導電膜および金属集電極が順次積層された構造とすることにより、変換効率の非常に高い太陽電池を得ることができる。

【0115】また、ガラス基板上に、金属集電極、透明導電膜、第1導電型のBSF層、第1導電型の上記結晶性シリコン膜、第2導電型の結晶性シリコン膜、透明導電膜および金属集電極が順次積層され、基板の反対側面に光反射層が形成され、光をガラス基板の太陽電池形成

側から入射させる構造とすることにより、変換効率の非常に高い太陽電池を得ることができる。

【0116】さらに、ガラス基板上に、金属集電極、透明導電膜、第2導電型の結晶性シリコン膜、第1導電型の上記結晶性シリコン膜、第1導電型のBSF層、透明導電膜および金属電極が順次積層され、光をガラス基板を通して入射させる構造とすることにより、変換効率の非常に高い太陽電池を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

10 【図1】実施例1の太陽電池を示す断面図である。

【図2】実施例2の太陽電池を示す断面図である。

【図3】実施例3の太陽電池を示す断面図である。

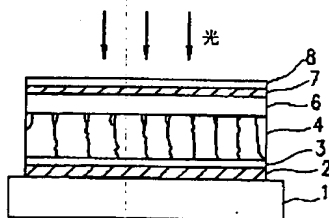
【図4】本発明における結晶性シリコン膜の成長を説明する図である。

【図5】実施例1の太陽電池の製造工程を示す断面図である。

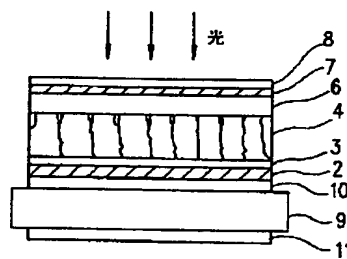
#### 【符号の説明】

- 1 金属等の不透明導電性基板
- 2、7 透明導電膜
- 3 BSF層
- 4 第1導電型の結晶性シリコン膜
- 5 ニッケルシリサイド層
- 6 第2導電型の結晶性シリコン膜
- 8 櫛形集電極
- 9 ガラス等の透光性絶縁基板
- 10 金属集電極
- 11 光反射層
- 12 金属電極

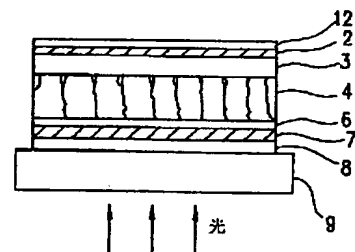
【図1】



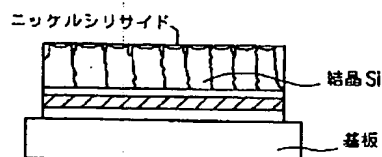
【図2】



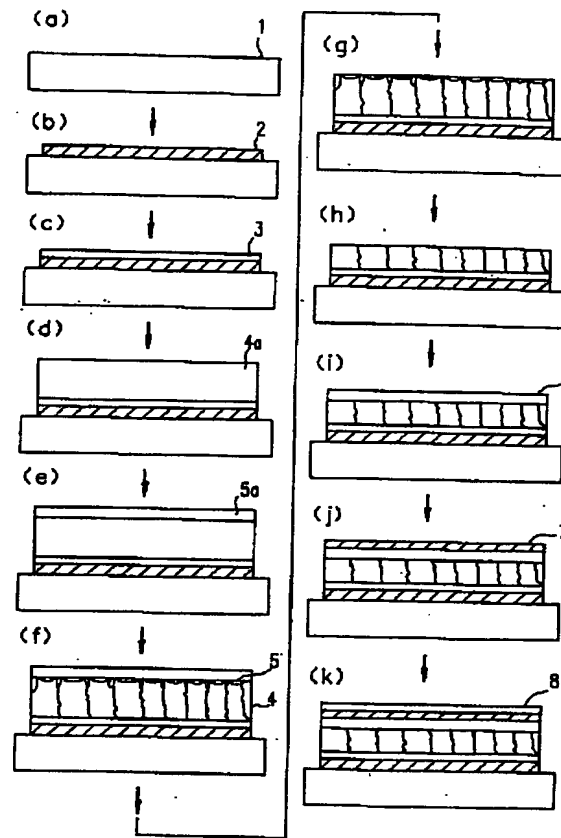
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72) 発明者 山▲崎▼ 舜平  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
 導体エネルギー研究所内
- (72) 発明者 荒井 康行  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
 導体エネルギー研究所内